

⑰ 公開特許公報 (A) 平2-204407

⑤Int.Cl.⁵

A 61 K 7/06

識別記号

府内整理番号

8314-4C

⑩公開 平成2年(1990)8月14日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑪発明の名称 毛髪化粧料組成物

⑫特 願 平1-25198

⑬出 願 平1(1989)2月2日

⑭発明者 宮本 達 神奈川県茅ヶ崎市高田3丁目10番12号

⑮出願人 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

明細書

1. 発明の名称

毛髪化粧料組成物

2. 特許請求の範囲

(1) トランスグルタミナーゼと水溶性多価アルコールを含有してなる毛髪化粧料組成物。

(2) 更に、カルシウム塩を含有してなる請求項1記載の毛髪化粧料組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、トランスグルタミナーゼと水溶性多価アルコールを含有してなる損傷した毛髪の表面の改質効果に優れた効果を発揮する毛髪化粧料組成物に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)
 毛髪に関する関心が向上し、ドライヤーの使用頻度が増加し、低年齢からのコールドバーマなどの処理を繰り返すことにより毛髪表面が損傷する機会が増加している。また、若年齢層を中心として清潔感への指向の高まりにより近年洗髪回数の

増加があり洗髪行為によっても、毛髪が損傷し易くなっている。このような毛髪の損傷は、具体的には毛皮の剥離、脱落現象が認められ、更に毛髪内部の毛髪質の成分の露出と溶出が生じる。このような毛髪は、表面上と内部の水分含有量が減少し、表面の滑らかさが失われることにより髪のパサツキ感が増加し感触が悪化する。また、枝毛の増加も出現する。更に、外観上は光沢がなくなり、美しさを損ねる原因となっている。このような毛髪の問題点を解決する方法として通常カチオン界面活性剤や、蛋白加水分解ペプチドをリンスなどに配合し、毛髪の表面の改質と内部の水分量を増加させる試みが多くなされているが、何れの成分も損傷した毛髪を根本から改善する効果を発揮するには至らず、美しく滑らかな毛髪を得ることは難しいのが現状である。

また、皮膚角質層の構築等に関与するトランスグルタミナーゼにより改良した蛋白質を応用した化粧料(特開昭61-172807)も提案されているが、本質的な損傷毛の改善にまでは至らな

かった。

本発明は、損傷した毛髪の表面の改質効果に優れた毛髪化粧料組成物を提供することを目的としている。

(課題を解決するための手段)

そこで、本発明者は、上述の課題に鑑み、毛髪の最外層である毛表皮の生化学的な生成メカニズムとその構成成分について、鋭意研究した結果、タンパク質修飾酵素トランスグルタミナーゼと水溶性多価アルコールを含有してなる毛髪化粧料組成物は、損傷した毛髪に適用した時に、毛髪の表面及びその最外層である毛表皮に直接的に作用し、その表面構造を緻密化することにより、表面の滑らかさを高める。その結果、毛髪内部からの水分蒸散を抑制し、水分保持機能を高め、毛髪の保湿性を改善する。更に、毛髪に対して柔軟性と弾力性を与える、光沢性を高める等の損傷毛髪の改善効果を有することを見出し本発明を完成するに至った。

本発明は、トランスグルタミナーゼと水溶性多

T G a s e は、主に毛髪最外層に存在する遊離のグルタミン残基とリジン残基との反応を触媒し、 ϵ -（ ϵ -グルタミル）リジン結合からなる架橋を形成することにより、表面構造を緻密化し、損傷毛の改善、水分保持機能の亢進、毛髪の保質性の改善を行い、更に毛髪に光沢性、柔軟性、弾力性を与える損傷毛髪改善効果を發揮する。

本発明に用いる T G a s e は、モルモット、ラット、ブタ、ウシ、ヒツジなどの哺乳動物の肝臓、血清、血小板、毛囊、表皮などから既知の方法により抽出・精製し使用できる。また、微生物由来のものも使用できる。

上記 T G a s e とともに本発明に用いる水溶性多価アルコールは、上記 T G a s e の水溶液中の経日的劣化を抑制する働きをするもので、例えば、エチレン glycole, プロピレン glycole, ジプロピレン glycole, 1, 3-ブチレン glycole, 1, 4-ブチレン glycole, ジブチレン glycole, グリセリン, ジグリセリン, グルコース, マルトース, マルチトール, シューグ

ルアルコールを含有してなる毛髪化粧料組成物である。また、更にカルシウム塩を含有してなる毛髪化粧料組成物である。

本発明に用いるトランスグルタミナーゼ (E C 2.3.2.13. 以下 T G a s e と略す) は、タンパク質修飾酵素の一つであり、タンパク質、ペプチド中のグルタミン残基の ϵ -カルボキシルアミド基と、リジン残基の ϵ -アミノ基との間の反応を触媒し、 ϵ -（ ϵ -グルタミル）リジン結合を介する架橋形成反応を触媒する。T G a s e は、動物の諸組織、血液細胞に存在するが、特に血液由来のフィブリン蛋白質の凝固反応や表皮細胞、毛髪の角化反応に関与する。中でも表皮の角化に際しては、T G a s e は必須の因子であり、角質細胞膜の形成を行い、非常に強固な皮膚の最外層を構築する。T G a s e は、インビボにおける表皮由来の蛋白質の架橋反応も触媒することも分かっている。更に、T G a s e は 2 倍のカルシウムイオンやライソツーム系の酵素であるカテプシン D により活性化することも知られている。

ロース、フラクトース、キシリトール、ソルビトール、スレイトール、エリスリトールなどが挙げられる。これらは単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

更に、T G a s e の活性を増強するためにはカルシウム塩を同時に使用することが好ましい。例えば、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、乳酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウムが使用できる。より好ましくは、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、乳酸カルシウムを使用すると活性の増強は著しい。

また、従来から酵素の安定化に使用されているデキストリン、サイクロデキストリン、デンプン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ベクチン、マンナン、アラビアゴム、ゼラチン、コラーゲン、アルギン酸塩、キサンタンガム等の水溶性高分子を T G a s e と組み合わせて毛髪化粧料組成物に配合した場合、更に安

定性が向上する。

更に、T Gaseをポリアルキレングリコールやデキストラン硫酸等に既知の方法により固定化するか、特開昭59-23754号公報に記載の如く組フィブロイン蛋白質により包括するなどの方法により、安定化することも可能である。

本発明の毛髪化粧料組成物は、上記T Gaseと水溶性多価アルコールとを、通常の方法によりヘアーローション、ヘアーリンス、ヘアートリートメントクリーム基剤に配合することにより製造することができる。また、上記組成物には、必要に応じて着色剤、防腐剤、酸化防止剤などの添加物を適宜配合することができる。

本発明の毛髪化粧料組成物において、T Gaseの配合量は、0.00001重量%（以下wt%と略す）から0.1wt%となるように設定することが好適である。即ち、0.00001wt%未満では酵素の働きが充分でなく、0.1wt%を超えるとその増加分に見合った効果の向上はない。

また、水溶性多価アルコールの配合量は、T G

乾した。この毛束から任意に毛髪20本を選びだし、その表面形態を走査型電子顕微鏡により観察した。毛表皮の剥離状態を次の判定基準により判定し、
20本の平均値から平滑効果を評価した。

平滑効果の判定基準

評価点5：剥離なし

4：剥離極く軽度

3：剥離軽度

2：剥離中等度

1：乾燥顯著

(光沢効果試験)

前述の試験と同様の方法により得た毛束10本について、スペクトロゴニオフォトメーター（村上色彩技術研究所製）を用いて入射角を60°に設定し、受光角を変化させた時の最大反射量(mV)を測定した。試料により処理した毛束の最大反射量の、無処理の毛束の最大反射量の相対値(%)を10本の毛束について求め、その平均

a s e の 5 0 ~ 5 0 0 0 倍 (重量基準) となるような設定することが好適である。50倍よりも少ないと毛髪化粧料組成物の経日安定性が低下して変色や変異を生起しやすくなり、5000倍を超えると毛髪化粧料組成物の感触がべたついて好ましくないからである。

更に、本発明の毛髪化粧料組成物に使用するカルシウム塩は、組成物中に0.001~0.5wt%配合することが好適である。

(実施例)

次に、この発明を実施例にもとづいて説明する。尚、実施例に示す平滑効果試験、光沢効果試験、実用試験、経日安定性試験は次のようにして行った。

(平滑効果試験)

市販の毛束(2g)をシャンプーにより洗浄した後、ソックスレー抽出器を用いてアセトンにより2時間還流抽出して脱脂した。各毛束は、実施例、比較例の組成物の5%溶液200mlに室温で1時間浸漬し、水道水ですすいだ後、室内にて風

値から光沢効果を調べた。

(実用試験)

専門の女子バナラー20人により実用試験を行ない効果の比較を行った。実施例及び比較例へのアーローション、ヘアーリンス、ヘアートリートメントクリームを1ヶ月間通常の方法で使用した後、毛髪の平滑性、潤滑性、弾力性、柔軟性についてアンケートを取った。試験の結果は、試験前に比較して各評価項目が改善されたと回答した人数で表示した。

(経日安定性試験)

試料を密封、遮光の条件下、45℃の恒温槽に3ヶ月間放置した後、酵素の経日安定性に関し、実施例、比較例の色と匂いの変化の有無から評価した。

実施例1

J. Connell Ianらの方法（ジャーナル・オブ・バイオロジカルケミストリー、246巻、1093頁、1971年）及び特開昭59-17

5884に記載される方法に従い、モルモット肝臓より TGase を調製した。モルモットの新鮮な肝臓 500 g に 0.25 M シュークローズ溶液 1.5 L を加えてポリトロン（キネマチカ社製）によりホモジネートを調製し、遠心分離により上清中から TGase の粗分画を得た。この分画を DEAE セルロースカラムクロマトグラフィー（2 mM EDTA、5 mM トリス塩酸緩衝液 pH 7.5）及び 10% アガロースゲルカラムクロマトグラフィー（Biogel、0.5 M）により、精製を行った。最終的に限外濾過と凍結乾燥により TGase を得た。

上記の方法により得た TGase を用い、下記の原料組成でヘアートニックを調製した。即ち、①～④成分と、⑤～⑪成分を別の容器に入れ、均一に溶解した後、両成分を各々 80°C に加熱溶解したものと混合した。次いで攪拌しつつ 40°C まで冷却して、⑫成分に溶解した⑬成分を添加し、均一に混合した。

組成	配合量 w.t%
----	----------

で冷却して、⑭成分に溶解した⑮成分を添加混合し、ヘアートリートメントクリームを調製した。

組成	配合量 w.t%
① 流動パラフィン	30.0
② ステアリン酸	5.0
③ セタノール	5.0
④ ソルビタンモノオレート	3.0
⑤ ポリオキシエチレンソル	
ビタンモノオレート	3.0
⑥ イソプロピルメチルフェノール	0.1
⑦ メチルパラベン	0.2
⑧ ジプロピレングリコール	5.0
⑨ トリス塩酸緩衝液	
(pH 7.6、0.5 M)	5.0
⑩ 酢酸カルシウム	0.005
⑪ TGase	0.0001
⑫ 精製水	総量を 100% とする残量

実施例 3

実施例 1 と同様にして得た TGase を用い、

⑬ オリーブ油	5.0
⑭ イソプロピルミリストート	5.0
⑮ イソプロピルメチルフェノール	0.05
⑯ ポリオキシエチレン	
ノニルフェニルエーテル	0.5
⑰ メチルパラベン	0.1
⑱ エタノール	6.00
⑲ グリセリン	1.00
⑳ トリス塩酸緩衝液	
(pH 7.6、0.5 M)	5.0
㉑ 塩化カルシウム	0.1
㉒ TGase	0.01
㉓ 精製水	総量を 100% とする残量

実施例 2

実施例 1 と同様にして得た TGase を用い、下記の原料組成でヘアクリームを得た。即ち、①～④成分と、⑤～⑪成分を別の容器に入れ、均一に溶解した後、両成分を各々 80°C に加熱溶解したものと混合した。次いで攪拌しつつ 40°C ま

実施例 2 の組成の中で ⑬ 成分と ⑭ 成分を下記に変更する以外は同様の組成にしてヘアトリートメントクリームを調製した。

組成	配合量 w.t%
⑬ 1,3-ブチレングリコール	1.00
㉔ TGase	0.1

実施例 4

実施例 1 と同様にして得た TGase を用い、下記の原料組成にしてこれらの成分を均一に混合することによりヘアリングスを得た。即ち、①から⑪の各成分を各々 80°C に加熱した後、均一に混合し、40°C に冷却した後、⑫成分に溶解した⑬成分を添加し均一に混合した。

組成	配合量 w.t%
⑯ セチルトリメチル	
アンモニウムクロライド	1.5
⑰ ステアリルアルコール	0.6
⑱ ベヘニルアルコール	0.9
⑲ プロピレングリコール	5.0

⑤トリス塩酸緩衝液 (pH 7.6、0.5M)	5.0
⑥TGase	0.1
⑦精製水	総量を100%とする残量

実施例 5

実施例 1 と同様の方法により得た TGase を用い、下記の原料組成でヘアトニックを調製した。即ち、①～④及び⑥成分を均一に溶解した後、⑤成分を添加して、均一に混合した。

組成	配合量 w.t%
①エタノール	20.0
②グリセリン	10.0
③トリス塩酸緩衝液 (pH 7.6、0.5M)	5.0
④塩化カルシウム	0.1
⑥TGase	0.05
⑦精製水	総量を100%とする残量

比較例 1

実施例 1 と同様にして得た TGase を用い、実施例 1 の原料組成で⑦成分のグリセリンを除く以外は全く同様にしてヘアーローションを得た。

比較例 2

実施例 1 の原料組成で⑨成分の TGase を除く以外は全く同様にしてヘアーローションを得た。

上記のようにして得られた 5 種類の実施例及び 2 種類の比較例について、前記の手順に従って各試験を行い評価した。その結果を第 1 表に示した。

この表からも判るように、実施例はいずれも水溶性多価アルコールを欠いた比較例 1、TGase を欠いた比較例 2 よりも損傷した毛髪の表面改質効果に優れた効果を示した。また、比較例 1 で問題となる経日安定性も、実施例では全く問題がない。

(以下略)

第 1 表

		実 施 例					比 較 例	
		1	2	3	4	5	1	2
平滑効果試験		4.4	4.5	4.8	4.1	4.0	1.8	1.7
光沢効果試験		226	238	194	195	208	113	95
実用試験	平滑性	19	19	18	16	17	8	3
	潤滑性	18	18	18	15	16	6	8
	弾力性	19	19	18	16	16	5	6
	柔軟性	18	18	19	15	15	5	3
経日安定性	色	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	やや着色	変化なし
	匂い	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	やや異臭	変化なし

〔発明の効果〕

以上に述べたように、本発明の毛髪化粧料組成物は、T Gase 及び水溶性多価アルコールとが含有されているため、これを用いると、損傷した毛髪の表面改質効果に優れた効果を發揮する。しかも、この組成物は、色や匂いが経日的に変化することなく、長期間安心して使用することができるという利点を有する。

特許出願人

鐘紡株式会社

